

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010078858 A
(43)Date of publication of application: 22.08.2001

(21)Application number: 1020010023471
(22)Date of filing: 30.04.2001

(71)Applicant: LEE, MU SANG
NAM, SANG IL
(72)Inventor: LEE, MU SANG
MIN, EUN SEON
NAM, SANG IL

(51)Int. Cl C01G 5 /00

(54) PRODUCING METHOD OF SILVER COLLOID OF NANOMETER SIZE BY RADIATION

(57) Abstract:

PURPOSE: A method for producing a nanometer-size silver colloid is provided to massively produce a nanometer-size silver colloid used as a builder for surface enhanced Raman scattering, a conductive adhesive, an ink additive, an electromagnetic wave isolator and antibiotics. CONSTITUTION: A method for producing nanometer-size silver colloid comprises the steps of: melting such a silver salt as AgNO₃, AgClO₄ or AgClO₃ in tertiary distilled water; adding alcohol or an organic solvent as an in-process material remover; adding sodium dodecyl sulfate, polyvinyl alcohol, or polyvinylpyrrolidone as a colloid stabilizer; and irradiating radioactive rays of a predetermined amount. Accordingly, nanometer-size silver colloid of uniform distribution is produced in large quantities.

COPYRIGHT 2001 KIPO

Legal Status

Date of request for an examination (20010430)
Notification date of refusal decision (00000000)
Final disposal of an application (registration)
Date of final disposal of an application (20040211)
Patent registration number (1004259760000)
Date of registration (20040324)
Number of opposition against the grant of a patent ()
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)
Number of trial against decision to refuse ()
Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C01G 5/00

(11) 공개번호 특2001-0078858
(43) 공개일자 2001년08월22일

(21) 출원번호 10-2001-0023471
(22) 출원일자 2001년04월30일

(71) 출원인 이무상
대구광역시 수성구 만촌1동 670-29번지
남상일
대구광역시 서구 평리5동 1537-12번지

(72) 발명자 이무상
대구광역시 수성구 만촌1동 670-29번지
남상일
대구광역시 서구 평리5동 1537-12번지
민은선
대구광역시 수성구 범어2동 229-23번지

(74) 대리인 백흥기

심사청구 있음

(54) 방사선 조사에 의한 나노미터 크기의 은 콜로이드의 제조방법 및 그 나노미터 크기의 은 콜로이드

요약

본 발명은 방사선 조사에 의한 일정한 분포를 갖은 나노미터 (nm) 크기의 은 (Silver, 銀) 콜로이드 및 콜로이드 제조방법 및 그 나노미터 크기의 은 (Silver, 銀) 콜로이드에 관한 것이다.

본 발명에 의해 제조된 나노미터 크기의 은 (Silver, 銀) 콜로이드는 표면 증강 라만 산란 (Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy, SERS) 용 증강제로, 잉크의 팔성부분의 첨가제, 향균 항생제, 다양한 전기 제품에 들어가는 전도성 접착제 (adhesives) 로 사용할 수 있는 특성을 갖고 있고, 전자파 차단제로 사용할 수 있는 특성을 갖고 있고 또한 비누의 제조 시에 첨가할 수도 있다.

대표도
도 2a

색인어
방사선, 감마선, 전자선, 은 (銀) 콜로이드, 표면 증강 라만 산란용 증강제

명세서

도면의 간단한 설명

도 1 : 본 발명 나노미터 크기의 1.4×10^{-2} M 은 콜로이드 (silver particle)의 UV 스펙트럼 분석도.

도 2 : 본 발명 나노미터 크기의 은 콜로이드의 Electrophoretic Light Scattering(ELS) 분석도로, (a) 1.0×10^{-1} M 은 콜로이드, (b) 5.0×10^{-8} M 은 콜로이드, (c) 1.7×10^{-8} M 은 콜로이드.

도 3 : 본 발명 나노미터 크기의 은 콜로이드의 Scanning electron Microscopy(SEM) 분석도로, (a) 5.0×10^{-8} M 의 은 콜로이드, (b) 5.0×10^{-8} M 의 은 콜로이드의 10배 확대.

도 4 : 본 발명의 1.0×10^{-8} M silver particle 존재하는 1.0×10^{-5} M Thionin용액의 라만스펙트라의 분석도로, (a) pH="12.0," (b) pH="7.0," (c) pH="3.0.

도 5 : 본 발명 나노미터 크기의 은 콜로이드의 X-ray Diffractometer(XRD) 분석도.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 방사선을 이용하여 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 실온에서 대량 제조하고, 제조된 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 표면 증강 라만 산란(SERS)용 증강제, 전도성 접착제, 잉크 첨가제, 전자파 차단제, 향균제, 항생제 등에 사용하는데 그 목적이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 방사선을 이용하여 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 실온에서 대량 제조하고, 제조된 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 표면 증강 라만 산란(SERS)용 증강제, 전도성 접착제, 잉크 첨가제, 전자파 차단제, 향균제, 항생제 등에 사용함을 특징으로 하는 기술이다.

표면 증강 라만 산란(Surface Enhanced Raman Scattering Spectroscopy, SERS)이란 은(Silver, 銀) 표면에 흡착된 분자의 라만 세기(Raman intensity)가 기존의 분자에 비해 $10^4 \sim 10^{13}$ 배 혹은 그 이상 증가되는 현상을 말한다.

또한, 측정되지 않은 화합물을 측정 할 수 있는 특성을 나타내기도 한다. 이러한 라만 현상을 이용하면 저 농도의 분자, 농약 잔해물, 오염 물질, 신체상의 저 농도의 분자가 측정 가능하며 유전자 분석, 프레온 단백질 분석에도 사용할 수 있다.

따라서, 많은 라만 분광학자 들이 표면 증강 라만 산란을 측정하기 위하여 은(Silver, 銀), 금(Au), 동(Cu)등의 금속과 분자간의 상호작용에 의한 표면 증강 라만 산란에 많은 연구를 수행 중에 있다.

그 중에 제일 많이 사용되는 은(Silver, 銀) 중에 하나가 은 콜로이드이다. C.D. Tran등은 [Anal. Chem., 56, 824(1984)] 화학적인 환원 방법으로 은 콜로이드를 제조하여 라만스펙트럼을 측정하였다. 그러나, 화학적인 방법으로 은 이온을 환원하여 은 콜로이드를 만드는 방법은 재현성이 없어서, SERS용 증강제는 전혀 시판되지 않은 실정이다.

따라서, 저농도의 화합물을 분석하기 위해서는 표면 증강 라만 산란 증강제의 개발이 절실히 요구되고 있다. 한편, 은(Silver, 銀)이온 용액에 방사선을 조사하면 수화된 전자가 생성되고, 이 수화된 전자가 은(Silver, 銀)이온을 환원시켜 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 생성시킬 가능성을 시사하고 있다.

따라서, 은(Silver, 銀) 이온 용액에 방사선을 조사하여 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 제조하고 그 은(Silver, 銀) 콜로이드를 표면 증강 라만 증강제, 전도성 접착제, 잉크 첨가제, 전자파 차단제, 항균제, 항생제 등으로 사용할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 은(Silver, 銀)염(Salt, 鹽)(질산은(AgNO_3), 과염소산은(AgClO_4)혹염소산은(AgClO_3))을 3차 증류수에 녹인 후, 중간 생성물 제거제로 알코올 혹은 유기용매를 첨가하고, 콜로이드 안정제로 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 등을 넣고, 질소 치환 후, 적당량의 방사선을 조사하여 일정한 분포를 가진 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 쉽게 제조할 수 있게 한 것이다. 이하, 본 발명의 바람직한 실시 예를 좀 더 구체적으로 설명한다.

실시예의 표현의 편리성을 위하여 아래와 같이 문자를 정의하고, 이 정의는 실시예에서만 효력을 발휘한다.(셋으로 구성되어 있다).

하나. 은염은 AgNO_3 , AgClO_4 , AgClO_3 을 말하며, 적정량은 AgNO_3 의 경우 25.3g, AgClO_4 의 경우 30.9g, AgClO_3 의 경우 28.5g을 말한다.

둘. 유기용매는 아세톤, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노르말프로판올, 부탄올을 말하며, 적정량이란 모두 50ml를 말한다.

셋. 안정제는 PVP, PVA, SDS를 말하며, 적정량이란 PVP의 경우 8g, PVA의 경우 8g, SDS의 경우 8g을 말한다.

(실시예 1)

질산은(25.3g)을 500mL 용량 플라스크(volumetric flask)에 넣은 후 3차 증류수를 적당히 채워 질산은을 해리 시키고, 여기에 이소프로판올(50.0mL)을 첨가한 후, PVP(0.5g)를 용해시킨 후 500mL가 되도록 3차 증류수를 채운다. 이 수용액을 질소 치환 후, 코발트선원 -60으로 나오는 감마선을 적당량 조사한다. 방사선 조사 후 은 수용액은 푸른색이 도는 노란색으로 변환하여 나노미터 크기 (215nm)의 은 콜로이드가 형성된 사실을 확인할 수 있었다.

도 1 : 본 발명의 나노미터 크기의 은 콜로이드의 자외선(UV) 스펙트럼 분석도로 은 콜로이드가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다.

도 2 : 본 발명의 나노미터 크기의 은 콜로이드의 electrophoretic light scattering 분석도로 나노입자 크기의 은 콜로이드가 성공적으로 제조됨을 확인할 수 있었다. 또한 농도를 묽힘에 따라서 은 콜로이드 입자의 크기가 작아짐을 도 2.(a), 도 2.(b) 그리고 도 2.(c)에서 확인할 수 있다.

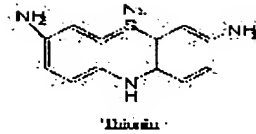
도 3 : 본 발명의 나노미터 크기의 은 콜로이드의 주사 전자 현미경(Scanning electron Microscopy SEM) 분석도로 5.0×10^{-8} M의 은 콜로이드의 크기가 60nm이고 희석 시에는 입자의 크기가 작아짐을 알 수 있다.

도 4 : 본 발명의 나노미터 크기의 은 콜로이드를 산란용 증강제로 사용 가능성을 알아보기 위하여 모델 화합물로 티오닌(Thionin)을 선택하여 푸리에 변환 라만(FT-Raman) 스펙트럼의 분석결과를 나타내고 있다.

도 5 : 본 발명의 나노미터 크기의 은 콜로이드의 결정의 구조를 알아보기 위하여 엑스-선 회절기(X-ray Diffractometer: XRD) 분석을 하였다. 분석의 결과 은 콜로이드는 순은으로 구성되어 있고, 구조는 은(Silver) 입방체(Cubic) 구조를 갖고 있다.

티오닌(Thionin) 화합물은 화학식 1과 같은데, 티오닌(Thionin) 수용액은 라만분광분석기로 측정할 수 없다. 반면에 이와 같이 본 발명의 1.0×10^{-8} M 은 콜로이드 존재하는 1.0×10^{-5} M 티오닌 용액에서 라만 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 여기서 (a) pH="12.0," (b) pH="7.0," (c) pH="3.0에서" 라만 스펙트럼을 나타내고 있다.

[화학식 1]



(실시예 2)

다양한 나노미터 크기의 은 콜로이드를 제조하기 위하여 (실시예 1)과 같은 방법으로, 은염 적정량을 500mL 용량 플라스크에 넣은 후 3차 증류수를 적당히 채워 은염을 해리 시키고 여기에 유기용매 적정량을 첨가 한후, 안정제 적정량을 용해시킨 후 500mL가 되도록 3차 증류수를 채운다.

이 수용액을 질소 치환 후, 코발트선원 -60으로 나오는 감마선을 조사한다. 방사선 조사 후 은 수용액은 푸른색이 도는 노란색으로 변환하여 나노미터 크기의 은 콜로이드가 형성된 사실을 확인 할 수 있었다.

(실시예 3)

다양한 나노미터 크기의 은 콜로이드를 제조하기 위하여 (실시예 1)과 같은 방법으로, 은염 적정량을 500mL 용량 플라스크에 넣은 후 3차 증류수를 적당히 채워 은염을 해리 시키고 여기에 유기용매 적정량을 첨가 한후, 500mL가 되도록 3차 증류수를 채운다.

이 수용액을 질소 치환 후, 코발트선원 -60으로 나오는 감마선을 조사한다. 방사선 조사 후 은 수용액은 푸른색이 도는 노란색으로 변환하여 나노미터 크기의 은 콜로이드가 제조된 사실을 확인 할 수 있었다.

(실시예 4)

다양한 나노미터 크기의 은 콜로이드를 제조하기 위하여 (실시예 1)과 같은 방법으로, 은염 적정량을 500mL 용량 플라스크에 넣은 후 3차 증류수를 적당히 채워 은염을 해리 시키고 여기에 안정제 적정량을 용해시킨 후 500mL가 되도록 3차 증류수를 채운다.

이 수용액을 질소 치환 후, 코발트선원 -60으로 나오는 감마선을 조사한다. 방사선 조사 후 은 수용액은 푸른색이 도는 노란색으로 변환하여 나노미터 크기의 은 콜로이드가 제조된 사실을 확인 할 수 있었다.

(실시예 5)

다양한 나노미터 크기의 은 콜로이드를 제조하기 위하여 (실시예 1)과 같은 방법으로, 은염 적정량을 500mL 용량 플라스크에 넣은 후 3차 증류수를 적당히 채워 은염을 해리 시키고 여기에 500mL가 되도록 3차 증류수를 채운다. 이 수용액을 질소 치환 후, 코발트선원 -60으로 나오는 감마선을 조사한다. 방사선 조사 후 은 수용액은 푸른색이 도는 노란색으로 변환하여 나노미터 크기의 은 콜로이드가 제조된 사실을 확인 할 수 있었다.

발명의 효과

이상과 같이 본 발명은 방사선을 사용함으로써 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드를 실온에서 대량으로 간단히 제조 할 수 있었다.

도 4에서 알 수 있듯이 본 발명에서 제조된 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드는 산란용 증강제로 사용할 수 있어, 기존의 저 농도에서 측정 할 수 없었던 화합물을 라만 분광기로 측정 할 수 있는 특성을 갖고 있다.

본 발명에서 제조된 은(Silver, 銀) 콜로이드는 잉크의 활성부분의 첨가제로 사용될 수 있다.

본 발명에서 제조된 은(Silver, 銀) 콜로이드는 다양한 전기 제품에 들어가는 전도성 접착제로 사용될 수 있다.

본 발명에서 제조된 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드는 섬유에 간단히 흡착시켜 전자파 차단제로 사용될 수 있다.

본 발명에서 제조된 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드는 매우 큰 항균성을 가지므로 항균제로 사용될 수 있다.

본 발명에서 제조된 나노미터 크기의 은(Silver, 銀) 콜로이드는 매우 큰 항생성을 가지므로 항생제로 사용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

은(Silver, 銀)염을 물에 녹인 후, 중간 생성물 제거제로 알코올을 첨가하고, 콜로이드 안정제를 넣어, 질소 치환한 후, 방사선을 조사하여 일정한 분포를 갖는 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드를 제조하는 방법.

청구항 2.

은(Silver, 銀)염을 물에 녹인 후, 중간 생성물 제거제로 알코올을 첨가하고, 콜로이드 안정제를 넣고, 질소 치환한 후, 방사선을 조사하여 일정한 분포를 가진 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드를 제조하는 방법으로 제조된 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 노르말 프로판올, 부탄올 중 적어도 하나임을 특징으로 하는 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드의 제조방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 콜로이드 안정제는 소듐도데실설페이트(sodium dodecyl sulfate, SDS), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP) 중 적어도 하나임을 특징으로 하는 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드의 제조방법.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 은염은 질산은(AgNO_3), 과염소산은(AgClO_4), 염소산은(AgClO_3) 중 적어도 하나임을 특징으로 하는 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드의 제조방법.

청구항 6.

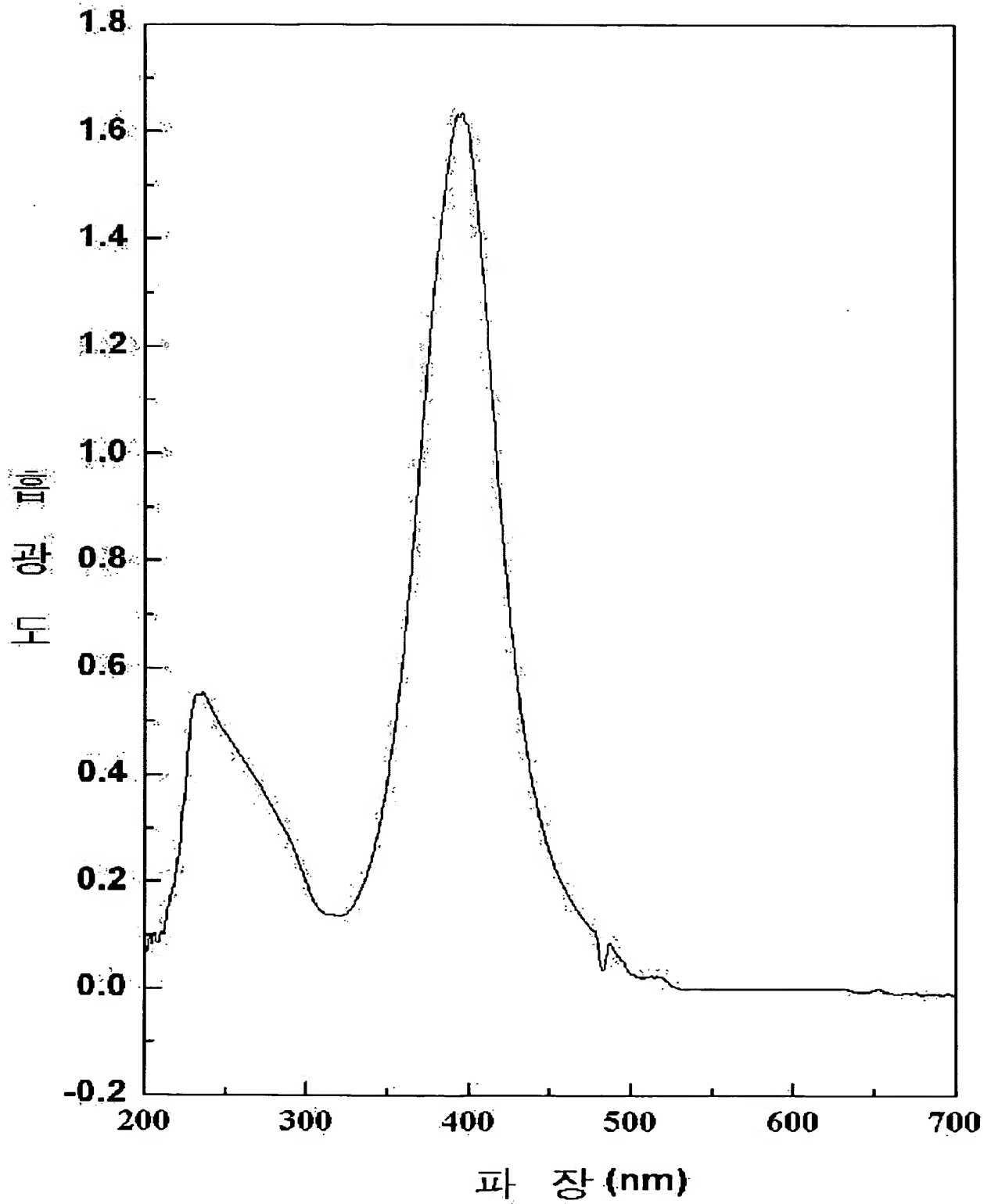
제 2항의 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드가 SERS용 시약으로 사용됨을 특징으로 하는 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드.

청구항 7.

제 2항의 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드가 전도성 접착제, 전자파 차단제, 잉크 첨가제, 항균제, 항생제로 사용됨을 특징으로 하는 나노미터 크기의 은(Silver, 銀)콜로이드.

도면

도면 1

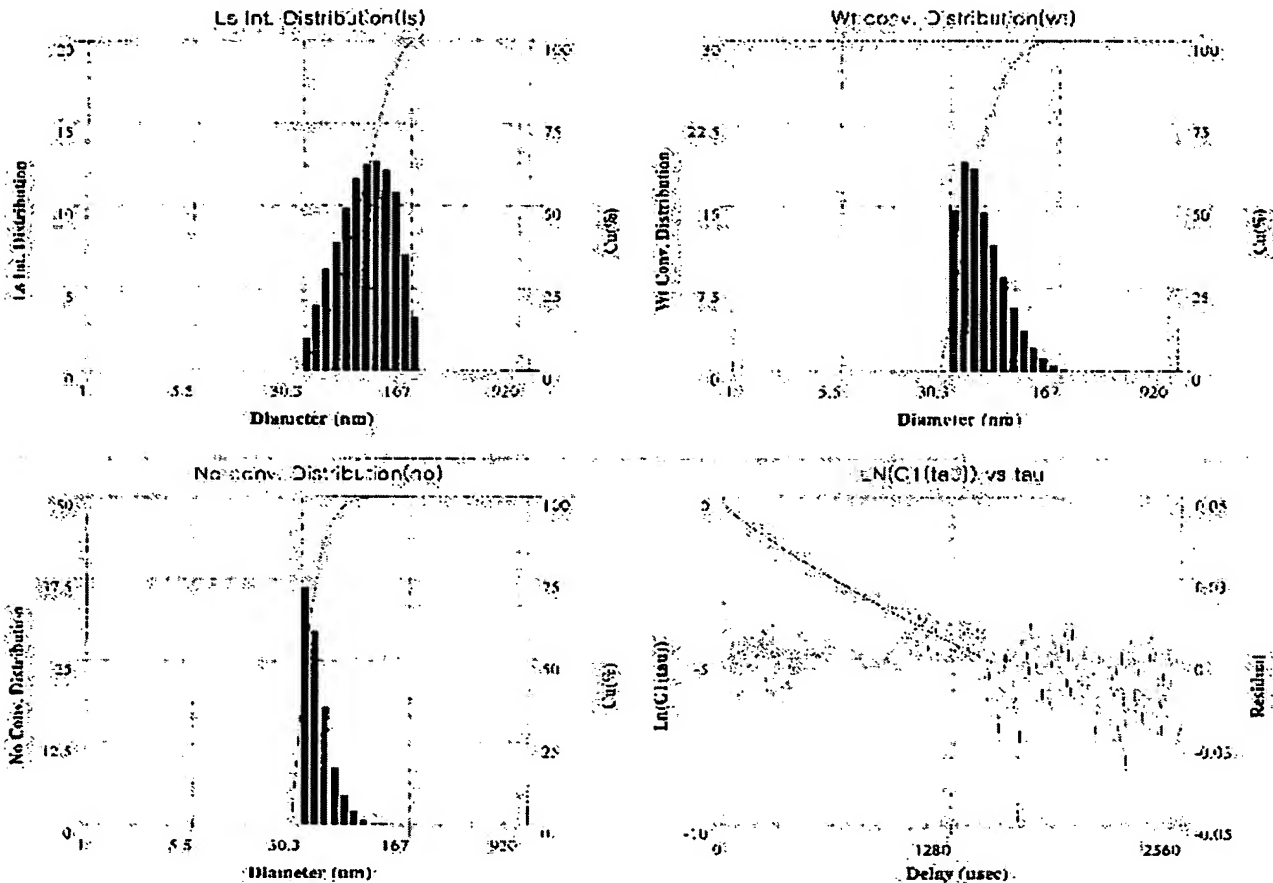


도면 2a

<< Analysis Result of Size Distribution >>

1/4 Scale Distribution

User : SUPERUSER Grouping : 1
Date : 2001/04/10 Data Set : 3
Time : 22:48:55 Comment : Good



// Analysis Result of Cumulant //

Diameter (d) : 64.2 (nm)
Polydispersity(p.d.) : 2.295e-001
Diffusion Const. (D) : 8.0791e-008 (cm²/sec)
Residual : 5.403e-003 (Good)

// Measurement Condition //

Temperature : 16.9 (deg.)
Solvent Name : Water
Refractive Index : 1.332
Viscosity : 1.0877 (cp)
Scattering Intensity : 4578 (cps)

// Histogram Result (Manual) //

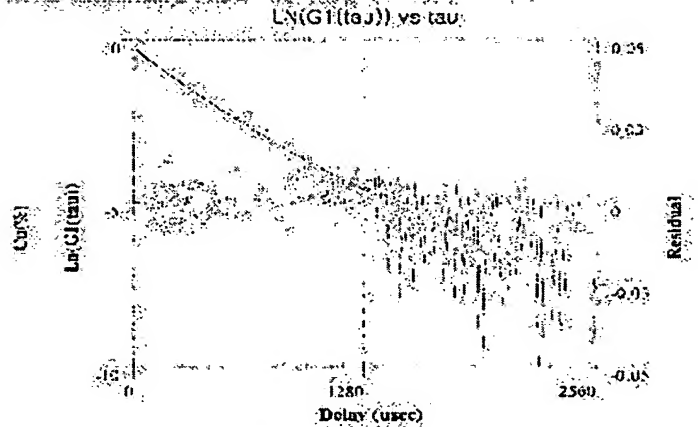
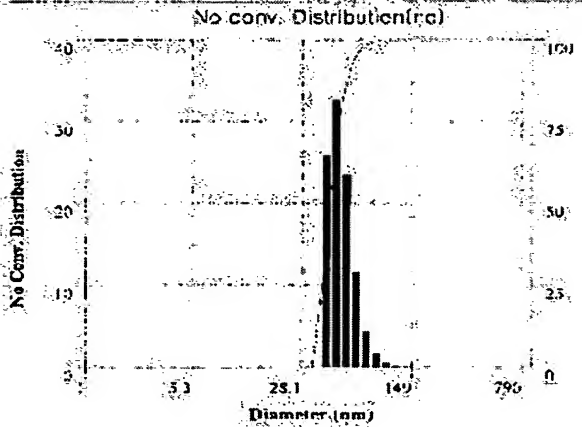
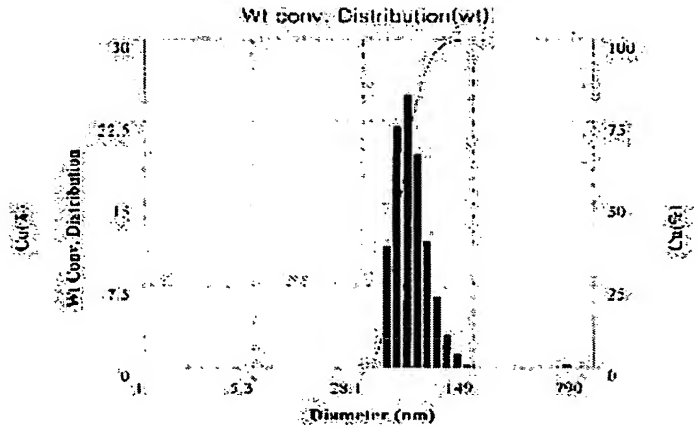
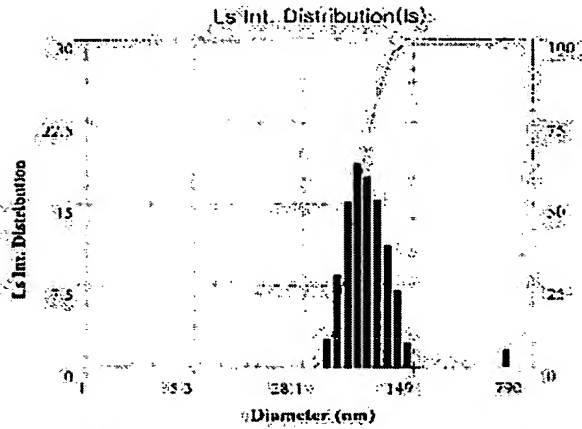
| Ls Int. (ls) | | | Wt Comp. (wt) | | | No Comp. (no) | | |
|--------------|-----------|---------|---------------|-----------|---------|---------------|-----------|--------|
| Peak | Avg. (nm) | +-Std. | Peak | Avg. (nm) | +-Std. | Peak | Avg. (nm) | +-Std. |
| 1 | 84.1 | +- 34.2 | 1 | 50.3 | +- 20.8 | 1 | 35.0 | +- 9.9 |
| 2 | | | 2 | | | 2 | | |
| 3 | | | 3 | | | 3 | | |
| 4 | | | 4 | | | 4 | | |
| 5 | | | 5 | | | 5 | | |
| Average | 84.1 | +- 34.2 | Average | 50.3 | +- 20.8 | Average | 35.0 | +- 9.9 |

도면 2b

<< Analysis Result of Size Distribution >>

1/4 Scale Distribution

User : SUPERUSER
Date : 2001/04/10
Time : 23:09:42
Grouping : raw
Data Name : n2
Comment : 1-2



// Analysis Result of Cumulant //

Diameter (d) : 65.1 (nm)
Polydispersity(p.d.) : 1.645e+001
Diffusion Const. (D) : 6.0453e-008 (cm²/sec)
Residual : 4.824e-003 (Unit)

// Measurement Condition //

Temperature : 17.1 (deg.)
Solvent Name : Water
Refractive Index : 1.332
Viscosity : 1.0798 (cp)
Scattering Intensity : 4190 (cps)

// Histogram Result (Marquadt) //

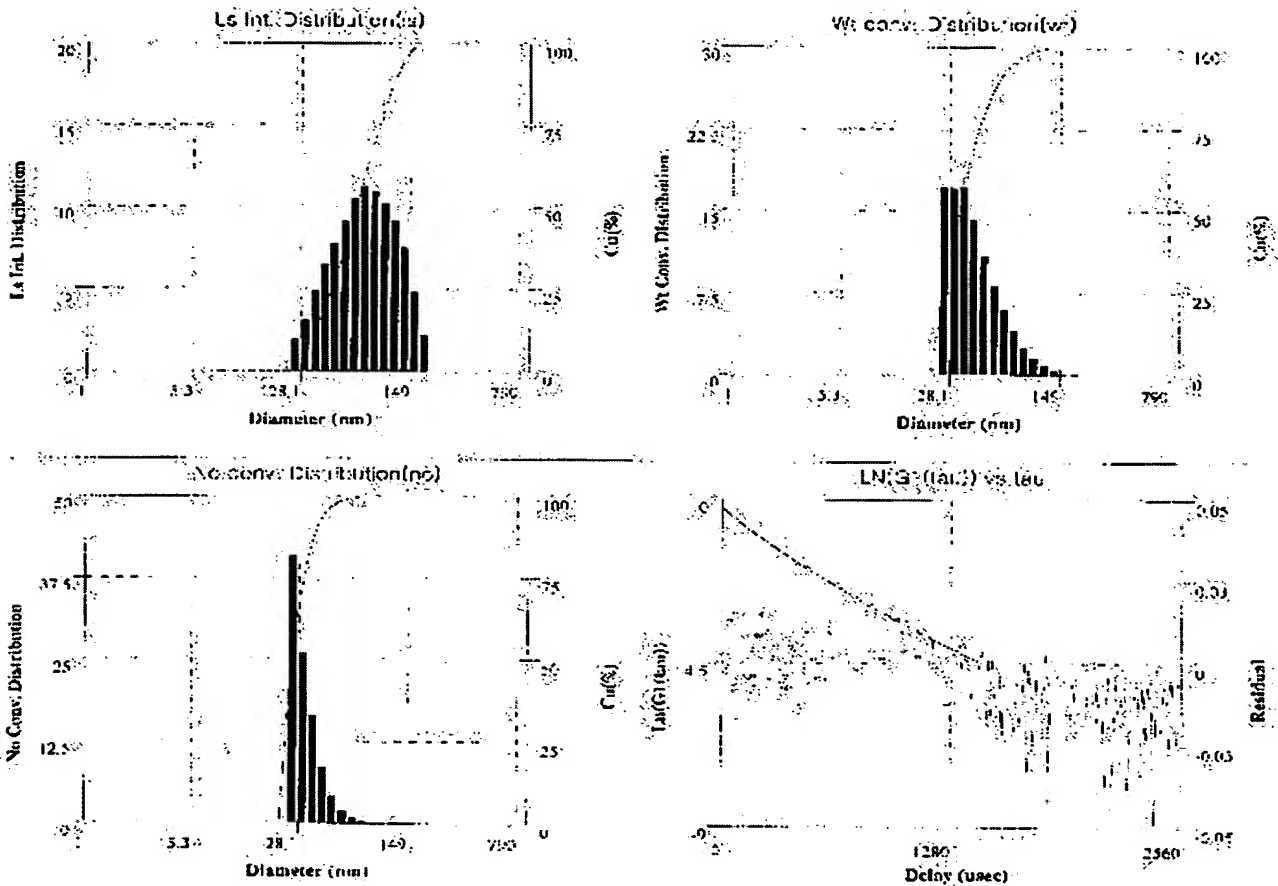
| Ls Int. (ls) | | | Wt conv. (wt) | | | No conv. (no) | | |
|--------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|---------------|-----------|----------|
| Peak | Avg. (nm) | +/- Std. | Peak | Avg. (nm) | +/- Std. | Peak | Avg. (nm) | +/- Std. |
| 1 | 70.9 | +/- 20.9 | 1 | 58.3 | +/- 15.1 | 1 | 48.2 | +/- 10.1 |
| 2 | 583.3 | +/- 0.1 | 2 | 583.3 | +/- 0.1 | 2 | 583.3 | +/- 0.1 |
| 3 | | | 3 | | | 3 | | |
| 4 | | | 4 | | | 4 | | |
| 5 | | | 5 | | | 5 | | |
| Average | 79.5 | +/- 69.0 | Average | 57.5 | +/- 28.8 | Average | 48.2 | +/- 10.2 |

도면 2c

<< Analysis Result of Size Distribution >>

174 Scale Distribution

User : SUPERUSER Grouping : 1-3-
Date : 2001/02/17 Data Name : Ag
Time : 12:35:55 Content : BJH



// Analysis Result of Cumulant //

Diameter (d) : 58.8 (nm)
Polydispersity(p.d.) : 2.011e-001
Diffusion Const. (D) : 5.5154e-005 (cm²/sec)
Residual : 8.943e-003 (Good)

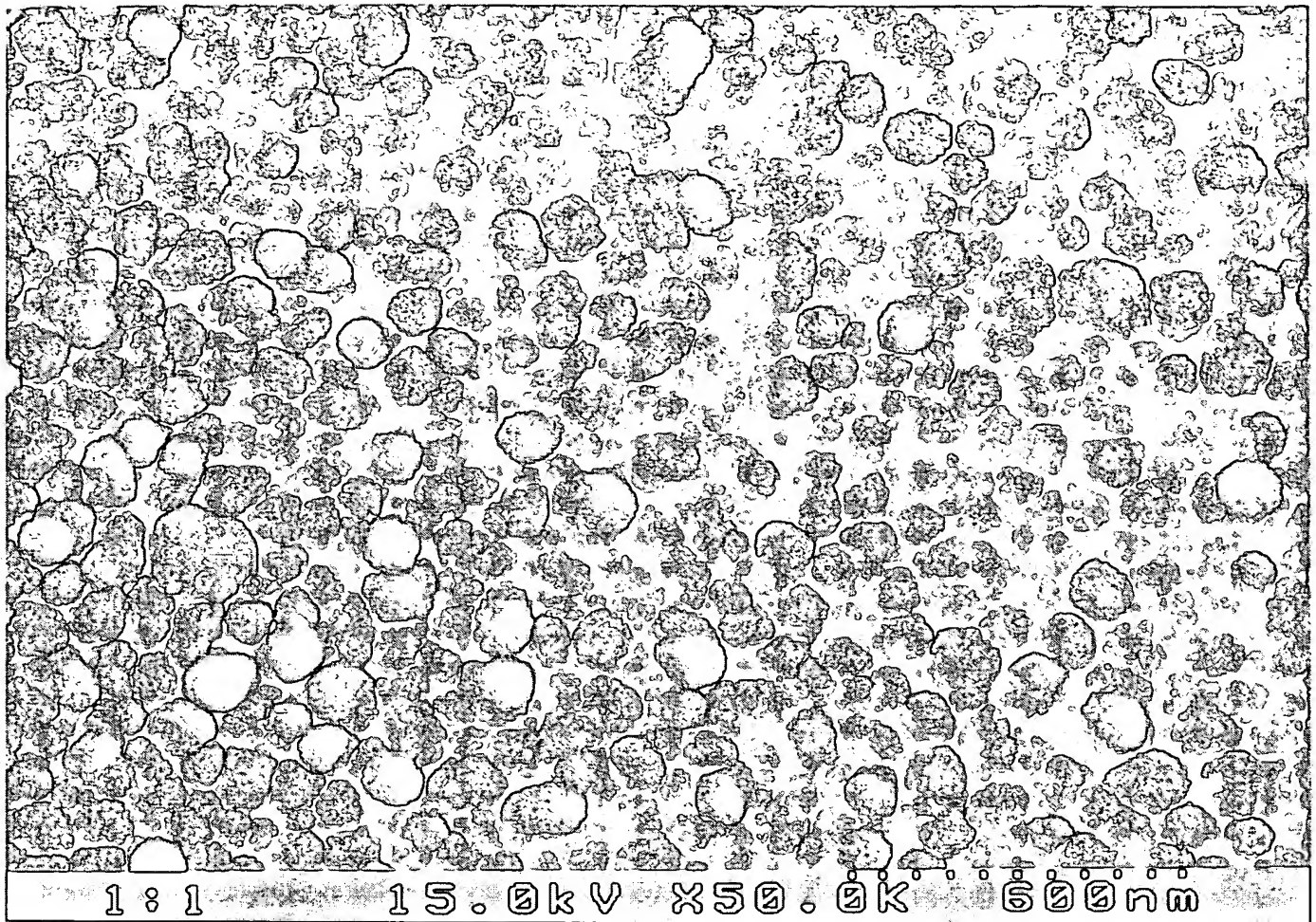
// Measurement Condition //

Temperature : 40.9 (deg.)
Solvent Name : Water
Refractive Index : 1.3323
Viscosity : 1.2822 (cP)
Scattering Intensity : 4853 (cps)

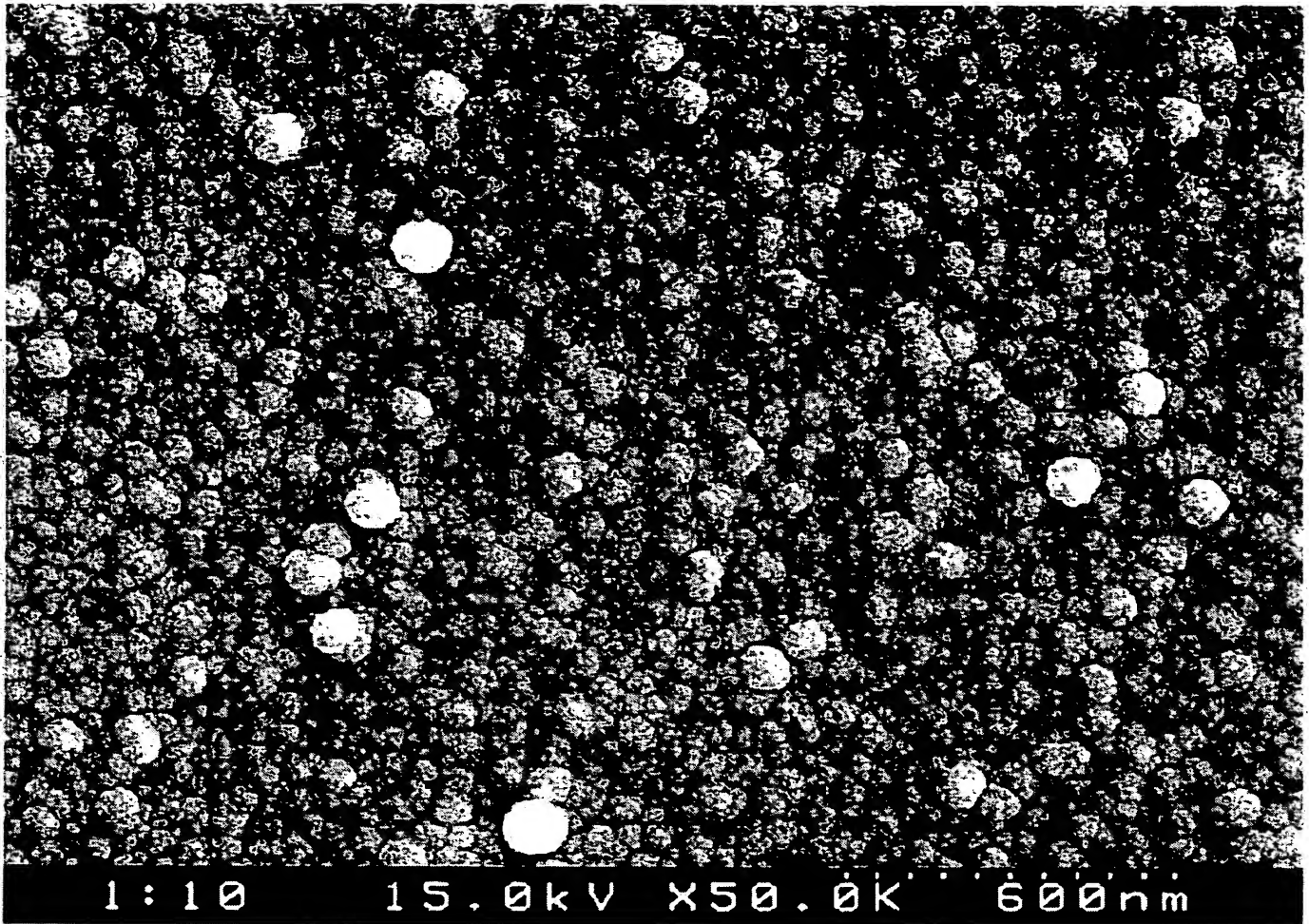
// Histogram Result: Varquadt //

| Ls Int. (ls) | | | Wt. conv. (wt) | | | No. conv. (no) | | |
|--------------|-----------|----------|----------------|-----------|----------|----------------|-----------|---------|
| Peak | Avg. (nm) | 1-Std. | Peak | Avg. (nm) | 1-Std. | Peak | Avg. (nm) | 1-Std. |
| 1 | 75.9 | +/- 35.9 | 1 | 24.2 | +/- 0.0 | 1 | 29.9 | +/- 8.0 |
| 2 | | | 2 | 44.0 | +/- 19.5 | 2 | | |
| 3 | | | 3 | | | 3 | | |
| 4 | | | 4 | | | 4 | | |
| 5 | | | 5 | | | 5 | | |
| Average | 76.9 | +/- 35.0 | Average | 40.6 | +/- 18.4 | Average | 29.9 | +/- 8.0 |

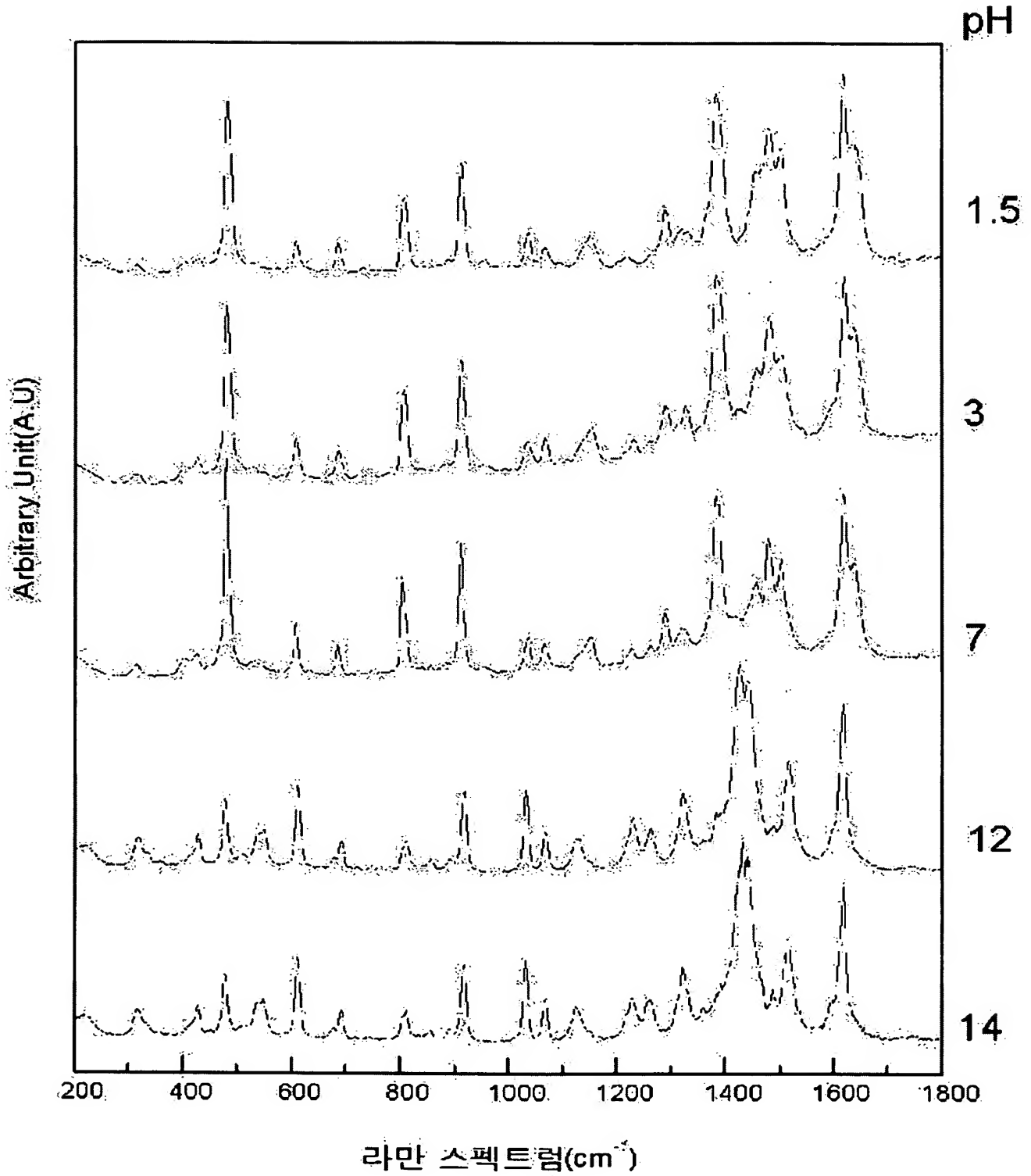
도면 3a



도면 3b



도면 4



도면 5

